

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 décembre 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/98228 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**C04B 28/02**, 16/06

(74) Mandataire : **WATTREMEZ, Catherine**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/01959

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 21 juin 2001 (21.06.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/07923 21 juin 2000 (21.06.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

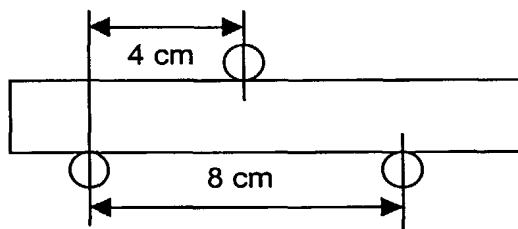
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **TOUZET, Sylvie** [FR/FR]; 81, avenue Saint Exupéry, F-92160 Antony (FR). **ORANGE, Gilles** [FR/FR]; 7, Villa du Bois joli, F-95230 Soisy sous Montmorency (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CEMENT COMPRISING ANISOTROPIC POLYMER PARTICLES, CEMENT PASTE, CONSOLIDATED MATERIAL, PREPARATION AND USES

(54) Titre : CIMENT COMPRENANT DES PARTICULES ANISOTROPES DE POLYMER, PÂTE CIMENTAIRE, MATERIAU CONSOLIDÉ, PREPARATION ET UTILISATIONS



(57) Abstract: The invention concerns a cement comprising at least a hydraulic binder and anisotropic polymer particles whereof the modulus of elasticity is not more than 10 GPa and whereof the longest dimension ranges on an average between 0.6 and 6 mm. The invention also concerns a cement paste and the corresponding consolidated material, the method for obtaining the cement, the paste and the material and their uses in the building sector, in public works and in oil and gas extraction.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un ciment comprenant au moins un liant hydraulique et des particules de polymère dont le module élastique est inférieur ou égal à 10 GPa, anisotropes et dont la dimension la plus longue est comprise en moyenne entre 0,6 et 6 mm. La présente invention concerne de même une pâte cimentaire ainsi que le matériau consolidé correspondant, l'obtention du ciment, de la pâte et du matériau et leurs utilisations dans les domaines du bâtiment, des travaux publics et celui de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz.

WO 01/98228 A1

**CIMENT COMPRENANT DES PARTICULES ANISOTROPES DE POLYMERE,  
PATE CIMENTAIRE, MATERIAU CONSOLIDE, PREPARATION ET UTILISATIONS**

5           La présente invention a trait à un ciment comprenant au moins un liant hydraulique et des particules de polymère, anisotropes et dont la dimension la plus longue est comprise en moyenne entre 0,6 et 6 mm. La présente invention concerne de même une pâte cimentaire ainsi que le matériau consolidé correspondant, l'obtention du ciment, de la pâte et du matériau et leurs utilisations.

10           Les domaines d'application de la présente invention peuvent être aussi variés que celui du bâtiment, des travaux publics et celui de l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz.

          Une mention toute particulière est faite à ce dernier domaine et notamment aux opérations de cimentation des puits.

15           Ces opérations sont classiques et ont lieu lors de la construction du puits proprement dit, généralement avant son exploitation. Les opérations de cimentation ont notamment pour objectif de créer un caisson dont le but est, d'une part, de soutenir les forêts, et d'autre part, d'apporter une étanchéité et une résistance mécanique au puits pour éviter son effondrement.

20           La pâte cimentaire classiquement mise en œuvre dans les opérations de cimentation, comprenant un liant hydraulique, des additifs et charges et de l'eau, est pompée et injectée entre les parois de la formation traversée et celle d'une tige creuse, créant de ce fait un coffrage. La pâte est ensuite durcie entre ces deux parois.

25           Les compositions actuellement employées présentent un bon compromis entre les diverses caractéristiques requises pour de telles compositions. Ainsi, elles présentent une bonne rhéologie, un temps de prise approprié, une capacité à limiter lors de la prise, la remontée de gaz qui pourraient être la cause d'hétérogénéités de l'ensemble et donc d'une fragilisation ultérieure. Elles possèdent de même des propriétés de réducteur de filtrat en d'autres termes, la capacité d'éviter la migration indésirable d'un ou plusieurs composants du fluide mis en œuvre, lors de l'exploitation du gisement, par exemple, vers la formation traversée.

30           Cependant, on constate que les propriétés mécaniques de ces caissons peuvent encore, et doivent être améliorées. En effet, les conditions d'utilisation de ces puits sont très dures, que ce soit en température ou en pression. De plus, ces contraintes peuvent être appliquées à la fois dans des conditions statiques (températures élevées, de l'ordre de 50°C à 200°C) ou dynamiques (cycles thermiques). En outre, le matériau du caisson peut également subir des contraintes

35

mécaniques telles que des chocs (chocs des tiges par exemple) ou des mouvements de terrain (contraintes en compression ou en flexion). Ces contraintes sont à l'origine de l'apparition de fissures du caisson, diminuant par conséquent son efficacité.

Une difficulté supplémentaire est que l'amélioration des propriétés finales des matériaux consolidés, obtenus par durcissement des pâtes cimentaires, doit avoir lieu sans altérer les propriétés d'usage de la pâte cimentaire, et notamment sans altérer les propriétés rhéologiques de celle-ci, qui doit rester pompable. Les compositions modifiées doivent aussi être stables dans le temps et, par exemple, ne pas décanter entre le moment où l'eau est ajoutée et celui où la composition est injectée, puis celui où elle prend. Enfin, le temps de prise ne doit pas être significativement modifié.

On a cherché depuis quelque temps à résoudre ce problème d'amélioration des propriétés mécaniques finales de ces compositions. L'une des solutions proposées a été d'ajouter des particules isotropes de polymères élastomères, comme notamment ceux issus de l'industrie du pneumatique, afin, entre autres, d'abaisser le module élastique du matériau consolidé. L'un des avantages économiques évidents de cette solution réside dans le très faible coût de ces particules, provenant essentiellement sinon totalement du recyclage des pneumatiques. Cependant, cette solution n'est pas complètement satisfaisante. En effet, les teneurs requises en de telles particules sont relativement élevées, de l'ordre de 30 % en poids par rapport au poids de liant.

La présente invention a donc pour objet de proposer un moyen visant à améliorer les propriétés mécaniques d'un matériau consolidé obtenu par durcissement d'une pâte cimentaire, plus particulièrement de diminuer le module élastique (module d'Young), sans altérer de manière significative les propriétés requises lors de la mise en place de ladite pâte (rhéologie, temps de prise, stabilité).

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour premier objet un ciment comprenant un liant hydraulique éventuellement au moins une charge, éventuellement au moins un additif et des particules anisotropes de polymère présentant un module élastique inférieur ou égal à 10 Gpa ; lesdites particules présentant une taille telle que la dimension la plus grande est en moyenne comprise entre 0,6 et 6 mm ; la teneur en particules étant inférieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids de liant hydraulique.

Elle a de même pour objet une pâte cimentaire comprenant le ciment défini ci-dessus et l'eau, ainsi qu'un matériau consolidé obtenu par durcissement de ladite pâte.

La présente invention a de plus pour objet la préparation d'une pâte cimentaire consistant, dans une première variante, à mettre en contact, sous agitation, le ciment avec l'eau. Dans une deuxième variante, elle consiste à mettre en contact sous

agitation, le liant, éventuellement les charges et éventuellement les additifs et l'eau puis à ajouter les particules anisotropes.

Un autre objet de la présente invention est constitué par l'utilisation du ciment, de la pâte cimentaire et du matériau consolidé dans le domaine de l'extraction du pétrole ou du gaz ou celui du bâtiment et des travaux publics.

On a en effet constaté que l'emploi de particules anisotropes de ce type, dans des proportions aussi faibles, permettait d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau consolidé.

De manière totalement inattendue l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau consolidé est d'autant plus marquée que les températures de conditionnement, de mise en forme et de prise de la pâte cimentaire puis de cure et d'utilisation du matériau obtenu sont élevées.

Plus précisément, dans les températures classiquement rencontrées dans l'exploitation de gisements de pétrole ou de gaz, c'est-à-dire de l'ordre de 50°C et plus, on a constaté une baisse du module élastique pouvant être aussi élevée que 20 % avec seulement 2 % en poids de particules anisotropes, par rapport à la valeur de ce module élastique pour un matériau consolidé exempt de particules anisotropes. Il est tout à fait remarquable que ce niveau de performance puisse être atteint avec une teneur aussi faible en particules anisotropes. Il est de plus à noter que la baisse de module n'est pas significativement mesurable si les particules anisotropes sont remplacées par la même proportion de particules isotropes polymériques présentant une taille moyenne comprise entre 0,6 et 6 mm, voire de particules de taille plus réduite, par exemple dont le diamètre est compris entre 1 et 600 µm.

Mais d'autres caractéristiques et avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Comme cela a été indiqué auparavant, les particules anisotropes entrant dans la composition du ciment sont constituées d'un polymère.

Notons que ce terme est à prendre au sens large. Ainsi, il désigne indifféremment des homopolymères, des copolymères, ou leurs combinaisons.

Plus particulièrement, le polymère présente un module d'Young inférieur ou égal à 10 Gpa, de préférence inférieur ou égal à 5 Gpa.

De plus, le polymère est choisi parmi les polymères thermoplastiques. En d'autres termes, lesdits polymères doivent pouvoir être mis en forme à l'état fondu ou bien encore à l'état de gel, sans nécessiter la mise en œuvre d'une étape de réticulation.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, le polymère présente une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C.

Parmi les polymères convenant à la mise en œuvre de la présente invention figurent ceux dont le point de fusion est plus particulièrement supérieur ou égal à 100°C et de préférence, supérieur ou égal à 150°C. Il est fait remarquer que la valeur de la température correspond à celle où la totalité du polymère est sous forme fondue.

Le polymère constituant les particules anisotropes, peut être hydrophobe, intrinsèquement hydrophile ou traité de manière à le rendre tel.

A titre purement illustratif, le polymère peut être traité chimiquement afin de greffer des fonctions acide carboxylique, anhydride, alcool, amine, oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, etc. seules ou combinées.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux le polymère mis en œuvre est choisi parmi le polyéthylène, le polypropylène, l'alcool polyvinylique, le polyamide, le polyester ainsi que leurs combinaisons, sous forme de mélanges d'homopolymères et/ou de copolymères.

De préférence, les particules anisotropes sont à base de polyamide.

Par polyamide, on entend les polymères comprenant au moins l'un des motifs suivants :

- NH- R<sup>1</sup> - NHCO - R<sup>2</sup> - CO - (I),
- NH - R<sup>3</sup> - CO - (II),

formules dans lesquelles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou non, représentent :

- des radicaux alkyle divalents, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
- des radicaux aryle divalents comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention; les radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent des radicaux, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence des radicaux méthylène, éventuellement porteurs d'un ou plusieurs radicaux méthyle.

Plus particulièrement, lesdits radicaux, identiques ou non, sont choisis, parmi les radicaux divalents éthyle, 1-méthyle- éthyle, propyle, 1-méthyle-propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, lauryle.

Une autre possibilité est constituée par des radicaux R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> identiques ou différents, représentant des radicaux aryles comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.

Dans le cas où les radicaux précités ne comprennent qu'un seul noyau aromatique, de préférence à 6 atomes de carbone, présentant des liaisons libres en position ortho, méta ou para.

Notons que dans le cas où les radicaux précités comprennent plusieurs noyaux aromatiques, de préférence deux noyaux aromatiques, ces derniers peuvent être péricondensés ou liés par des groupes inertes, tels que les liens valentiels simples, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

- 5 Parmi les radicaux comprenant deux noyaux aromatiques, on peut citer tout particulièrement les radicaux naphyles divalents présentant des liaisons libres sur les atomes de carbone 1 et 2, 1 et 4, 1 et 5, 1 et 6, 1 et 7, 2 et 7.

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise, en tant que motifs (I) ou (II) des polyamides, des motifs permettant d'accéder notamment aux polyamides PA 4, 10 PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6,6, PA 4.6, PA 6.10, leurs mélanges ou copolymères. De préférence, on les motifs permettent d'accéder aux polyamides PA 6, PA 6.6, leurs mélanges ou copolymères.

Ces polymères comprenant les motifs (I) et/ou (II) sont obtenus en mettant en œuvre les méthodes classiques d'obtention des polyamides.

- 15 Ainsi, les motifs (I) sont obtenus par la réaction d'au moins une diamine avec au moins un diacide, les motifs (II) par la réaction d'au moins un aminoacide et/ou d'au moins un lactame.

Le degré d'avancement de la réaction est contrôlé pour obtenir un polymère de poids moléculaire approprié.

- 20 Il est à noter que les polymères de type polyamides peuvent comprendre d'autres motifs que ceux qui viennent d'être décrits. Ainsi, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des polyamides comprenant des motifs de types esters, ou bien encore des motifs polyoxyalkylène (polyoxyéthylène, polyoxypropylène).

- 25 Selon une autre caractéristique de la présente invention, les particules entrant dans la composition du ciment sont anisotropes.

Plus particulièrement ces particules ont une taille telle que la dimension la plus grande est en moyenne comprise entre 0,6 et 6 mm. Plus particulièrement, la dimension la plus grande est en moyenne supérieure à 0,6 mm inférieure à 6 mm. De 30 préférence, la dimension la plus longue est en moyenne comprise entre 1 et 5 mm.

Il est à noter que la dimension moyenne est exprimée par rapport au nombre de particules.

En outre, le diamètre équivalent des particules est plus particulièrement compris entre 1 et 150  $\mu\text{m}$ .

- 35 Par diamètre équivalent, on désigne la dimension la plus longue de la coupe transversale de la particule anisotrope ; cette dimension permettant de définir un cercle dans lequel la forme de cette coupe transversale peut être introduite.

Par ailleurs, la coupe transversale correspond à la coupe traversant de manière sensiblement perpendiculaire, le plan de plus grande surface de la particule.

Il est à noter que la coupe transversale de la particule anisotrope peut être de forme circulaire, mais aussi ellipsoïdale, multilobée, parallélipédique ou encore polyédrique. La géométrie de la coupe transversale dépend par exemple de la filière employée dans le cas d'une mise en forme par filage desdites particules anisotropes.

De manière tout à fait avantageuse, les particules anisotropes sont sous la forme de fibre ou de ruban.

Les mesures des tailles des particules sont effectuées de manière classique par microscopie optique ou électronique, selon la taille de particules ou la dimension mesurée (longueur, diamètre équivalent).

Il est à noter que les particules selon l'invention peuvent provenir de matériaux recyclés, dès l'instant qu'ils possèdent la structure et les dimensions appropriées.

La teneur en particules, mise en œuvre dans le ciment, est inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids de liant hydraulique. Plus particulièrement, cette teneur est inférieure ou égale à 6 % en poids par rapport au poids de liant hydraulique. De préférence, la teneur minimale en particules est de 1 % par rapport à la même référence. Selon une variante très avantageuse de l'invention, la teneur du ciment en particules anisotropes représente 1 à 4 % en poids par rapport au poids de liant hydraulique.

Précisons que la teneur en particules mentionnée ci-dessus prend à la fois en compte le poids de particules et, le cas échéant, le poids de l'eau qui leur est associée. En effet, certains polymères, comme notamment le polyamide ou encore le polyester, peuvent absorber une quantité d'eau plus ou moins élevée, sans que les particules perdent leur aspect "sec". A titre d'exemple, la teneur en eau des particules de polyamide et/ou de polyester, peut être comprise entre 10 et 40 % en poids par rapport au poids de polymère.

Le ciment selon la présente invention comprend en outre un liant hydraulique.

Tous les composés usuels susceptibles de réagir et durcir lorsqu'ils sont en présence d'eau peuvent être utilisés.

Ainsi, peuvent convenir à la mise en œuvre de l'invention des composés à base de silicium, d'aluminium, de calcium, d'oxygène et/ou de soufre. Par exemple, les composés à base de silicate de calcium (ciment de Portland), de pouzzolane, de gypse, les liants hydrauliques à haute teneur en aluminium, les liants hydrauliques à base de phosphate et les liants hydrauliques à base de silicate de calcium, sont préférés. De même, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des liants hydrauliques de type phosphomagnésiens.

Notons que le ciment selon l'invention peut comprendre les additifs classiques dans le domaine, comme par exemple des agents réducteurs de filtrat, des agents retardateurs ou accélérateurs de prise, des agents dispersants, des agents anti-mousse, des agents dé moussants, des modificateurs de rhéologie, des agents  
5 épaississants, des agents entraîneurs d'air, des agents empêchant la migration des gaz, etc.

Habituellement, la teneur totale en ces additifs, lorsqu'ils sont présents, ne dépasse pas 30 % en poids du liant hydraulique.

Le ciment selon la présente invention peut en outre comprendre des charges. A  
10 titre d'exemples non limitatifs de charges minérales susceptibles d'être utilisées, on peut citer le carbonate de calcium, les cendres volantes, la silice, la fumée de silice, les argiles (kaolin, métakaolin, bentonite, sépiolite, wollastonite), le mica, le feldspath, le silicate, le verre, le dioxyde de titane, d'aluminium, la magnésie.

En tant que charge organique, on peut notamment utiliser le polystyrène  
15 expansé.

La taille moyenne de charges minérales, de manière avantageuse, est inférieure ou égale à 120  $\mu\text{m}$ . préférentiellement inférieure ou égale à 80  $\mu\text{m}$ .

La teneur des charges dans le ciment, lorsqu'elles sont présentes, varie selon les applications ultérieures auxquelles on destine le ciment. De même, selon que l'on  
20 souhaite densifier ou alléger ce dernier, on peut mettre en œuvre des charges minérales ou organiques.

Là encore, sans intention de s'y limiter, la teneur en charges représente au maximum le même poids que le liant hydraulique.

Un autre objet de l'invention est constitué par une pâte cimentaire comprenant  
25 le ciment décrit précédemment et de l'eau.

L'eau mise en œuvre peut provenir de diverses sources. Ainsi, il est possible d'utiliser l'eau présente sur le site de forage ou de construction (eau dite de formation) dans la mesure où la teneur en composés qu'elle contient, tels que des sels essentiellement, n'interagit pas de manière contraire avec les autres constituants  
30 du ciment de la pâte cimentaire ou du matériau consolidé.

Tout ce qui a été indiqué auparavant sur la nature et la quantité des éléments constitutifs du ciment reste valable et ne sera pas repris ici.

Quant à la teneur en eau, elle peut être aisément déterminée par l'homme de l'art. Elle dépend entre autres des caractéristiques souhaitées de rhéologie et de  
35 densité de la pâte cimentaire.

La présente invention a de même pour objet la préparation de la pâte cimentaire.



Selon une première méthode, on met en contact, sous agitation, le ciment, à de l'eau.

Selon une deuxième méthode, la pâte cimentaire est obtenue en mettant en contact, sous agitation, le liant hydraulique, éventuellement la charge et  
5 éventuellement l'additif, à de l'eau, puis on ajoute les particules anisotropes.

Dans ce cas de figure, les particules peuvent être introduites sous forme sèche, c'est-à-dire, selon la nature du polymère, en présence ou non d'eau associée, ou bien sous forme d'une dispersion, plus particulièrement aqueuse. Si les particules sont  
10 incorporées sous la forme d'une dispersion, la teneur en eau ajoutée avant l'incorporation de la suspension de particules, tient compte de la teneur en eau dans ladite suspension.

Il est à noter que quelle que soit la méthode mise en œuvre, la quantité d'eau introduite ne tient pas compte de l'eau associée au polymère, si elle est présente.

Le mélange des divers éléments constitutifs lors de la préparation de la pâte  
15 cimentaire est classique dans le domaine. On peut notamment effectuer un malaxage et, si nécessaire, une désagglomération.

L'opération de mélange a généralement lieu à température ambiante.

Une fois la mise en contact réalisée, la pâte cimentaire peut être mise en forme, entre autres par injection, moulage coulage, extrusion, projection.

20 Dans le cas d'une utilisation dans le domaine de l'exploitation de puits, la pâte cimentaire est conditionnée, après son mélange, à une température supérieure ou égale à 50°C, et habituellement supérieure ou égale à 80°C. Elle est ensuite mise en forme et durcie dans des conditions de température voisines ou supérieures, en général typiques de ce domaine d'application.

25 Le matériau consolidé obtenu après durcissement de la pâte cimentaire peut être utilisé dans le domaine de l'extraction de pétrole ou de gaz ou encore dans celui du bâtiment et des travaux publics.

La présente invention a de même pour objet l'utilisation des particules anisotropes telles qu'elles viennent d'être décrites dans un matériau consolidé obtenu  
30 par durcissement d'une pâte cimentaire comprenant de l'eau et un ciment comprenant au moins un liant hydraulique, éventuellement au moins une charge et éventuellement au moins un additif ; la teneur en particules anisotropes étant inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au liant hydraulique, de préférence inférieure ou égale à 6 %. De préférence, la teneur minimale en particules est de 1 %  
35 par rapport à la même référence. Selon une variante très avantageuse de l'invention, la teneur du ciment en particules anisotropes représente 1 à 4 % en poids par rapport au poids de liant hydraulique.

L'utilisation de ces particules anisotropes est réalisée dans le but de baisser d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 20 %, le module d'Young par rapport à celui obtenu pour un matériau consolidé exempt de particules anisotropes.

- 5 Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

## 10 EXEMPLES

### Formulation :

Formulations	Référence	Invention
<b>Composition</b>		
Ciment (*)	784 g	784 g
Eau	340 g	340 g
Anti-mousse	2 g	2 g
Dispersant (**)	5 g	5 g
Agent mouillant	1 g	1 g
Fibre polyamide (***)	0 g	15,7 g (2% en masse/masse de ciment)

- (\*) Ciment de Portland Dyckerhoff G North (voir section 10 des standards de l'American  
 15 Petroleum Institute - API)  
 (\*\*) polynaphtalène sulfonate  
 (\*\*\*) nylon 6.6, module élastique : 3,5 Gpa ; dimensions : 18,1 µm (d) / 3mm (l)

### 20 Préparation des produits :

On réalise le laitier de ciment par mélange des produits de la formulation de référence suivant la norme Specification for Materials and Testing for Well Cements API SPEC10 Section 5 Fifth Edition, July 1 , 1990 pour les deux compositions.

25

Les fibres sont ajoutées en post-addition à l'aide d'un mélangeur à pales (600 tours/minute) pendant 5 minutes.

Les mélanges sont ensuite coulés dans des moules en acier afin d'obtenir des éprouvettes de dimensions 3x3x12 cm pour la réalisation d'essais mécaniques.

Traitement :

5

Les moules sont immergés dans l'eau pendant 7 jours à 80°C.

Méthode d'évaluation des propriétés mécaniques :

10 On réalise un essai en flexion trois points sur les éprouvettes suivant les conditions suivantes :

- écart entre appuis inférieurs de 8 cm
- vitesse de traverse de 0.5 mm/min
- température de l'éprouvette en début d'essai de 80°C

15

Voir la figure.

Résultats mécaniques à 80°C :

20

Formulation	Module d'Young (MPa)
Référence	5170
Invention	3260

## REVENDICATIONS

- 5 1. Ciment comprenant au moins un liant hydraulique, éventuellement au moins une charge, éventuellement au moins un additif, et des particules anisotropes d'au moins un polymère présentant un module élastique inférieur ou égal à 10 Gpa ; lesdites particules présentant une taille telle que la dimension la plus grande est en moyenne comprise entre 0,6 et 6 mm ; la teneur desdites particules étant inférieure ou égale à 10 % en poids, par rapport au poids de liant hydraulique.
- 10 2. Ciment selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère entrant dans la composition des particules présente un module élastique inférieur ou égal à 5 GPa.
- 15 3. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère entrant dans la composition des particules est un polymère thermoplastique.
- 20 4. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère présente une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C.
- 25 5. Ciment selon l'une quelconque des revendications, caractérisé en ce que le polymère a un point de fusion supérieur ou égal à 100°C, de préférence supérieur ou égal à 150°C.
- 30 6. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi le polyéthylène, le polypropylène, l'alcool polyvinylique, le polyamide, le polyester, ainsi que leurs combinaisons sous forme d'homopolymères et/ou de copolymères.
- 35 7. Ciment selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polymère est choisi parmi les polyamides comprenant au moins l'un des motifs suivants :
  - NH- R<sup>1</sup> – NHCO – R<sup>2</sup> – CO - (I),
  - NH – R<sup>3</sup> – CO - (II),
 formules dans lesquelles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou non, représentent :

- des radicaux alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 2 à 18 atomes de carbone,
- des radicaux aryle comprenant un ou plusieurs noyaux aromatiques, éventuellement substitués.

5

8. Ciment selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les radicaux R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent des radicaux, linéaires ou ramifiés, comprenant 2 à 12 atomes de carbone et de préférence des radicaux méthylène, éventuellement porteurs d'un ou plusieurs radicaux méthyle.

10

9. Ciment selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que lesdits radicaux, identiques ou non, sont choisis parmi les radicaux divalents éthyle, 1-méthyle-éthyle, propyle, 1-méthyle-propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, lauryle.

15

10. Ciment selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que lesdits radicaux, identiques ou non, sont choisis parmi les radicaux divalents comprenant un noyau aromatique, et présentant des liaisons libres en ortho, méta ou para, ou comprenant plusieurs noyaux aromatiques, de préférence deux noyaux aromatiques, péricondensés ou liés par des groupes inertes, tels que les liens valentiels simples, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

20

11. Ciment selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que les polyamides sont choisis parmi les polyamides PA 4, PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6,6, PA 4,6, PA 6,10, leurs mélanges ou copolymères, de préférence, les polyamides PA 6, PA 6,6, leurs mélanges ou copolymères.

25

12. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules anisotropes présentent une taille telle que la dimension la plus longue est en moyenne supérieure à 0,6 mm et de préférence comprise entre 1 et 6 mm.

30

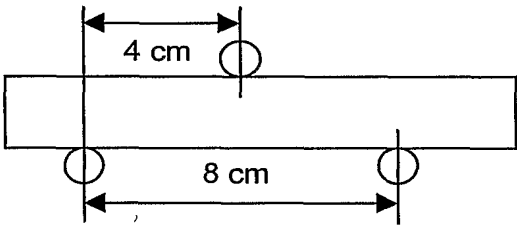
13. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules anisotropes présentent un diamètre équivalent compris entre 1 et 150 µm.

35

- 14.** Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en particules anisotropes est inférieure à 6% en poids par rapport au poids de liant hydraulique.
- 5 **15.** Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur minimale en particules anisotropes est de 1 % en poids par rapport au poids de liant hydraulique.
- 10 **16.** Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la granulométrie des charges minérales est inférieure ou égale à 120  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure ou égale à 80  $\mu\text{m}$ .
- 17.** Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale en charge est inférieure ou égale au poids de liant hydraulique
- 15 **18.** Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur totale en additifs est inférieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids de liant hydraulique.
- 20 **19.** Pâte cimentaire comprenant au moins le ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, et de l'eau.
- 20.** Matériau consolidé obtenu par durcissement de la pâte cimentaire selon la revendication 19.
- 25 **21.** Procédé de préparation de la pâte cimentaire selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on met en contact sous agitation, le ciment et l'eau,
- 22.** Procédé de préparation de la pâte cimentaire selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'on met en contact, sous agitation, le liant hydraulique, éventuellement la charge et éventuellement l'additif, à de l'eau, puis on ajoute les
- 30 **23.** Procédé de préparation selon l'un quelconque des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce que l'on conditionne puis l'on met en forme la pâte cimentaire par injection, moulage, coulage, extrusion, projection.
- 35

- 24.** Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que l'on effectue le conditionnement et la mise en forme à une température supérieure ou égale à 50°C, de préférence, supérieure ou égale à 80°C.
- 5    **25.** Procédé de préparation du matériau consolidé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'on réalise le durcissement de la pâte cimentaire à une température supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 80°C.
- 10    **26.** Utilisation du matériau consolidé selon la revendication 20 dans le domaine de l'extraction de pétrole ou de gaz.
- 27.** Utilisation du matériau consolidé selon la revendication 20 dans le domaine du bâtiment et des travaux publics.
- 15    **28** Utilisation de particules anisotropes d'au moins un polymère dont le module élastique inférieur ou égal à 10 Gpa , présentant une taille telle que la dimension moyenne la plus grande est comprise entre 0,6 exclu et 6 mm, dans un matériau consolidé obtenu par durcissement d'une pâte cimentaire comprenant de l'eau et un ciment comprenant au moins un liant hydraulique, éventuellement au moins une charge et éventuellement au moins un additif ; la teneur en particules anisotropes étant inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au liant hydraulique.
- 20    **29.** Utilisation selon revendication précédente dans le but de baisser d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 20 %, le module d'Young par rapport à celui obtenu
- 25    pour un matériau consolidé exempt de particules anisotropes.

Figure





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/01959

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B28/02 C04B16/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198620 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1986-129402 XP002162003 &amp; JP 61 068363 A (ONODA KENZAI KK), 8 April 1986 (1986-04-08) abstract</p> <p>---</p>	1,6,7, 12,15,17
A	<p>US 4 902 347 A (SOROUSHIAN PARVIZ ET AL) 20 February 1990 (1990-02-20)</p> <p>column 2, line 57 -column 3, line 47 column 4, line 9 - line 28 column 11, line 36 - line 59 example 1</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1,6,7, 10, 12-15, 17,19, 20,27,28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2001

Date of mailing of the international search report

09/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I 1al Application No

PCT/FR 01/01959

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 474 907 A (GENBA TSUNEO ET AL) 2 October 1984 (1984-10-02) column 2, line 11 -column 6, line 46 claims 1,6,12,13; examples 1-4 ----	1,6,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 191 (C-1186), 4 April 1994 (1994-04-04) & JP 05 345648 A (SEKISUI CHEM CO LTD;OTHERS: 01), 27 December 1993 (1993-12-27) abstract -----	1,6,14, 17-23
A	MUELLER D: "AN EVALUATION OF WELL CEMENTS FOR USE IN HIGH STRESS ENVIRONMENTS" PETROLEUM ENGINEER INTERNATIONAL,US,HART PUBLICATIONS, vol. 71, no. 4, April 1998 (1998-04), pages 91-93, XP000793073 ISSN: 0164-8322 the whole document -----	1,19,26
A	EP 0 286 112 A (KURARAY CO) 12 October 1988 (1988-10-12) claims; examples -----	1,6,14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/01959

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61068363	A	08-04-1986	NONE	
US 4902347	A	20-02-1990	NONE	
US 4474907	A	02-10-1984	JP 1390523 C	23-07-1987
			JP 59008663 A	17-01-1984
			JP 61056180 B	01-12-1986
			DE 3361416 D1	16-01-1986
			DE 99053 T1	31-01-1985
			DK 292783 A ,B,	07-01-1984
			EP 0099053 A1	25-01-1984
			ZA 8304572 A	28-03-1984
JP 05345648	A	27-12-1993	NONE	
EP 0286112	A	12-10-1988	JP 2506365 B2	12-06-1996
			JP 63303837 A	12-12-1988
			DE 3868288 A1	19-03-1992
			DK 191888 A	11-10-1988
			EP 0286112 A2	12-10-1988
			US 4968561 A	06-11-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No  
PCT/FR 01/01959

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C04B28/02 C04B16/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198620 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1986-129402 XP002162003 &amp; JP 61 068363 A (ONODA KENZAI KK), 8 avril 1986 (1986-04-08) abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,6,7, 12,15,17</p>
A	<p>US 4 902 347 A (SOROUSHIAN PARVIZ ET AL) 20 février 1990 (1990-02-20)</p> <p>colonne 2, ligne 57 - colonne 3, ligne 47 colonne 4, ligne 9 - ligne 28 colonne 11, ligne 36 - ligne 59 exemple 1</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	<p>1,6,7, 10, 12-15, 17,19, 20,27,28</p>

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle-qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 474 907 A (GENBA TSUNEO ET AL) 2 octobre 1984 (1984-10-02) colonne 2, ligne 11 - colonne 6, ligne 46 revendications 1,6,12,13; exemples 1-4 ----	1,6,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 191 (C-1186), 4 avril 1994 (1994-04-04) & JP 05 345648 A (SEKISUI CHEM CO LTD; OTHERS: 01), 27 décembre 1993 (1993-12-27) abrégé ----	1,6,14, 17-23
A	MUELLER D: "AN EVALUATION OF WELL CEMENTS FOR USE IN HIGH STRESS ENVIRONMENTS" PETROLEUM ENGINEER INTERNATIONAL, US, HART PUBLICATIONS, vol. 71, no. 4, avril 1998 (1998-04), pages 91-93, XP000793073 ISSN: 0164-8322 le document en entier ----	1,19,26
A	EP 0 286 112 A (KURARAY CO) 12 octobre 1988 (1988-10-12) revendications; exemples -----	1,6,14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No

PCI/FR 01/01959

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 61068363	A	08-04-1986	AUCUN		
US 4902347	A	20-02-1990	AUCUN		
US 4474907	A	02-10-1984	JP	1390523 C	23-07-1987
			JP	59008663 A	17-01-1984
			JP	61056180 B	01-12-1986
			DE	3361416 D1	16-01-1986
			DE	99053 T1	31-01-1985
			DK	292783 A ,B,	07-01-1984
			EP	0099053 A1	25-01-1984
			ZA	8304572 A	28-03-1984
JP 05345648	A	27-12-1993	AUCUN		
EP 0286112	A	12-10-1988	JP	2506365 B2	12-06-1996
			JP	63303837 A	12-12-1988
			DE	3868288 A1	19-03-1992
			DK	191888 A	11-10-1988
			EP	0286112 A2	12-10-1988
			US	4968561 A	06-11-1990